

International Search Report

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01306575 A

(43) Date of publication of application: 11.12.89

(51) Int. Cl

C23C 28/04

C23C 18/12

C23C 22/00

(21) Application number: 63137339

(71) Applicant: MITSUBISHI ALUM CO LTD

(22) Date of filing: 06.06.88

(72) Inventor: IWAMA TETSUJI
KATSUMATA TSUYOSHI

(54) ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY MATERIAL
HAVING CORROSION RESISTANT LAMINATED
COATING FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an Al material having superior corrosion, weather and heat resistances by successively forming an inorg. oxide coating film as an intermediate layer and a specified amt. of a hard coating film consisting of Si and O on an Al material.

CONSTITUTION: An inorg. oxide coating film as an

intermediate layer and about 15W300mg/dm² hard coating film consisting of Si and O are successively formed on an Al or Al alloy material. The surface of the hard coating film is composed of fine grains of about 0.005W0.05 μ m grain size. The intermediate layer is made of about 2W8mg/dm² oxide hydrate. The layer may be an inorg. oxide coating film contg. a salt of Si, Cr, Zr, Ti, Mo, V or W. An Al or Al alloy material having superior corrosion, weather and heat resistances can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-306575

⑬ Int. Cl.

C 23 C 28/04
18/12
22/00

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)12月11日

6813-4K

6686-4K

Z-8928-4K審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 耐食性複合皮膜を有するアルミニウムまたはアルミニウム合金材

⑯ 特願 昭63-137339

⑰ 出願 昭63(1988)6月6日

⑱ 発明者 岩間哲治 静岡県裾野市稻荷82-1

⑲ 発明者 勝又堅 静岡県裾野市深良3218-1

⑳ 出願人 三菱アルミニウム株式会社 東京都港区芝2丁目3番3号

明細書

1. 発明の名称

耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材

2. 特許請求の範囲

(1) 無機質系酸化皮膜からなる中間層と約15~300ng/dm²のSi及びOからなる系統の硬質皮膜とで構成される耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材。

(2) 硬質皮膜の表面が約0.005~0.05μmの微細な粒状を呈することを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材。

(3) 中間層の無機質系酸化皮膜が約2~8ng/dm²の水和酸化皮膜であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材。

(4) 中間層の無機質系酸化皮膜がSi、Cr、

Zr、Ti、Mo、V、Wの各元素の1つからなる金属塗又はアンモニウム塗のうちの一種以上を介在する無機質系酸化皮膜からなり、該酸化皮膜量が上記元素換算で約0.02~1.5ng/dm²であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金材。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、例えば建築、機械、自動車又は電気等といった各種分野で用いられるアルミニウム又はアルミニウム合金材(以下、アルミニウム材とする)に関するものである。

【従来技術とその問題点】

従来、アルミニウム材は、例えば、自動車のホイールに用いられる場合には、そのホイールの構造によって、1ピース、2ピース、又は3ピースの3つのタイプに分類される。1ピースタイプホイールとは、ホイールリム及びディスク等を一体構造として鋳造あるいは鍛造で作られ、材質的に

は、通常 Al-Si 系合金で構成されている。

一方、2ピース又は3ピースタイプのホイールは、ホイールとディスクとがそれぞれ別々に製造され、ホイールリムは、アルミニウム合金を圧延又は押出することにより製造した履帯材をロール成形又はヘラ成形(スピニング成形)、バフ研磨することによって作られ、材質的には、一般的に JIS A5052、JIS A5154といった Al-Mg 系合金からなっている。また、ディスクは鋳造、鍛造等で作られ、材質的には、JIS A6061といった Al-Mg-Si 系、Al-Si 系のアルミニウム合金が使われている。

そして、これらホイールリムとディスクとはボルト又は溶接によって結合され、ホイールとして一体化されるものである。

このようなアルミニウム合金製ホイール及びその部材は、所定形状に成形加工した後、通常、ノッキ、陽極酸化、塗装、電解着色あるいは染色して、例えばホワイト、シルバー、ブラック、ゴールドというような各種の色調に仕上げられる。

化学研磨した後、クリヤーな有機樹脂塗装が行なわれている。このような場合には皮膜が軟かいため、表面に傷が発生しやすく、溶接時に加熱されたり、大気中で紫外線等にさらされると、皮膜が変更するといった問題点がある。

一方、現行の光輝性を向上させた表面処理としてバフ研磨及び/又は化学研磨、陽極酸化皮膜処理がなされたものがあるが、この場合には、溶接時の熱影響によっては、皮膜にひび割れが発生し、外観的に問題がある。

又、陽極酸化後の皮膜欠陥をなくして、表面の平滑性を向上して光輝性を付与するために、アルミニウム合金中に含有される Fe、Si といった不純物元素の含有量を少なくした材質のものが提案されているものの(特開昭62-23973号公報)、これらの材質のものは、地金純度の高いものを使用するのでコスト高になる。

又特公昭57-43634号公報等で提案されているケイ酸塩コーティング処理では、耐熱性及び耐候性は良好であるものの、ケイ酸塩化合物は、塗布後

その利用面では、耐食性、耐候性、光輝性、耐熱性を有する安価な表面処理法が望まれている。

従来一般に、表面にクロムメッキが施されていた例が多い。すなわち、アルミニウム合金製ホイール又はその部材をリンケート処理してから、Cr、Ni 等を 10~50 μm の厚みに下地メッキし、その上に 0.2~0.3 μm 厚の Cr メッキをして鏡面を得ているわけであるが、この場合には、次のような問題点がある。すなわち、

① 10~50 μm 程度の厚膜の割には、耐食性、耐候性が良好でなく、使用後に表面に白いくもりが生じる。② 陽極酸化及び塗装と比べて価格が高い。③ 1ピースホイールに適用する場合は、リンケート処理が不完全になり易く、ホイール裏地とメッキ皮膜との密着性が悪くなり、メッキ皮膜が剥離する。④ 2ピース又は3ピースホイールに適用する場合は、リム及びディスクを溶接する時の熱によって皮膜が剥離する。

又、ホイール表面の光輝性及び耐食性を向上させるために、ホイール表面をバフ研磨及び/又は

の焼付温度を 240°C 以上と高くする必要があり、アルミニウム材の機械的性質が低下したり、膜が白濁し易いといった問題点もある。そらには、上記のようなケイ酸塩コーティングのその他の問題点として、多孔の細孔が形成されているため皮膜がもろく、耐食性が劣化したり、裏地との密着性が劣化するといった点があり、屋外使用時の耐食性もしくは変形应力がかかる部分での皮膜密着性は、悪いことが判っている。

【発明の開示】

本発明は、上記の如きいくつかの問題点について、一つ一つ研究をすすめていく段階であられたものであって、

- (1) 無機質系酸化皮膜よりなる中間層と Si 及び O からなる系統の硬質皮膜とで構成される耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材、をその要旨とするものであり、そらには、
- (2) 耐食性硬質皮膜が約 0.005~0.05 μm の微細な粒状を呈する硬質皮膜であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有

特開平1-306575(3)

するアルミニウム材であり、

(3) 中間層の無機質系酸化皮膜が約 $2\sim 8\text{mg}/\text{dm}^2$ の水和酸化皮膜であることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材であり、

(4) 中間層の無機質系酸化皮膜は Si、Cr、Zr、Ti、Mo、V、W の各元素の一つからなる金属塩又はアンモニウム塩のうちの一種以上を介在してなるものであって、その塗布皮膜量が上記元素換算で約 $0.02\sim 1.5\text{mg}/\text{dm}^2$ であることを特徴とする耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材、に特徴を有するものである。

以下、本発明の構成について更に説明すると、本発明の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材の表面層の材質は、主成分として、アルカリ金属元素等を含有せず單に Si 及び O 元素から構成され、その皮膜は粒径が約 $0.005\sim 0.05\mu\text{m}$ の微細な粒状を呈する SiO_2 系硬質皮膜となっている。これらの皮膜は種々の方法で形成しうるものであるが、その一例を挙げれば次の通りである。

ても良い。上記の SiO_2 系硬質皮膜の塗布量が $15\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $0.5\mu\text{m}$ 膜厚相当) より少ないと外観的に干渉膜となり虹色が出てしまい、平滑性も劣り、好ましくない。逆に塗布量が $200\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $10\mu\text{m}$ 膜厚相当) より多い場合には、皮膜の粒子径が $0.05\mu\text{m}$ を越えて異状析出するので、アルミニウム材表面の光輝性が失われ、皮膜の密着性も劣化し、さらにはひび割れが入り易くなり、好ましくない。又アルミニウム材自体の表面は、中心線平均粗さ (R_a) が約 $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが光輝性の面から望ましいものである。

次に、アルミニウム材の中間層としての水和酸化皮膜は、通常、中性又は堿基性溶液で処理されることによって形成されるものであり、例えば、沸騰純水中に浸漬することによって形成されるペーマイト系皮膜、トリエタノールアミン、アンモニア又は苛性ソーダ等各種の堿基性物質によって、PH 9~12 に調整された純水溶液で処理して形成される皮膜等がある。

尚、このような水和酸化皮膜形成のための溶液

例えば、水和酸化皮膜等が施されたアルミニウム材表面にエチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの有機溶剤に分散又は溶解させた有機シリカ系化合物溶液を塗布後、これをアルミニウム材の機械的性質の低下が加熱前の 10% 以下となるような焼付条件、例えば、 200°C 、10 分で焼付ければ良い。尚、焼付条件は、アルミニウム材の組成 (Al-Fe-Si 系、Al-Mg 系、Al-Si 系、Al-Mn 系、Al-Mg-Si 系 etc)、調質状態等によって一概的には定まらないが、焼付温度が約 220°C 以上ではアルミニウム材の機械的性質低下が 10% より大きくなるので好ましくない。

そして、有機シリカ系化合物皮膜は、焼付処理により、その組成を SiO_2 系の硬質皮膜に変化されてゆく。これらの SiO_2 系硬質皮膜は粒径が $0.005\sim 0.05\mu\text{m}$ の緻密で微細な粒状の皮膜となるので、使用範囲における耐食性は格段に優れ、アルミニウム材の光輝性も長く保持される。尚、 SiO_2 系硬質皮膜を構成するための有機シリカ系化合物溶液の塗布は 1 回でも良いが 2 回以上行つ

中に、例えば、次亜ハロゲン酸塩、亜ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩等の酸化剤の一つ以上が所定量添加されているときには、その後の二次皮膜の密着性を一層向上したものとすることができる。

そして、上記のようにして形成される水和酸化皮膜は、その皮膜量が約 $2\sim 8\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 膜厚相当)、より好ましくは約 $5\sim 8\text{mg}/\text{dm}^2$ のものが望ましいものである。

すなわち、水和酸化皮膜量が $2\text{mg}/\text{dm}^2$ に満たないときには、複合皮膜となった場合の密着性向上効果が少なく、逆に、 $8\text{mg}/\text{dm}^2$ を越えるようになると、複合皮膜の加工性等が劣るようになり、従って耐食性等も低下するようになるのである。

さらに、中間層としての無機質系酸化皮膜として、アルミニウム材の最終用途によっては、Si、Cr、Zr、Ti、Mo、V、W、の各元素の一つからなる金属塩又はアンモニウム塩の一種以上を含む溶液で処理する方法も採用することができる。

これらの金属塩又はアンモニウム塩等を一層以上含む溶液で処理することにより、該アルミニウ

特開平1-306575(4)

ム材に塗布量として上記元素換算で $0.02\sim1.5$ mg/dm²(約 $0.005\sim0.3\mu$ 膜厚相当)の酸化皮膜を形成して、その後の有機シリカ系化合物溶液で処理してできる耐食性複合皮膜の性能をより向上したものとすることができる。

すなわち、該酸化皮膜量が上記元素換算で 0.02 mg/dm²に満たない場合には、複合皮膜の密着性向上効果が期待できず、又、逆に該酸化皮膜が上記元素換算で 1.5 mg/dm²を超えるようになると、 150 ℃以上の高温下で皮膜中の水分が減り、耐高温特性が劣化するようになる。

上記のようにして形成された、本発明の耐食性複合皮膜を有するアルミニウム材は、
①クロムメッキと同等な平滑性を有する光輝性アルミニウム材とすることができます。
②耐食性は通常の約 20μ 厚以上の陽極酸化皮膜と同等であり、
③溶接等の熱又は紫外線等によって、皮膜が変色したり変質したりせず、良好な耐熱性、耐候性を有するアルミニウム材が得られ、

その後、イソプロピルアルコールで希釈した有機シリカ系化合物塗料(サンルーク社製品 HS-K、固形分濃度:15wt%)中に浸漬して大気中 200°C 、20分間焼付乾燥した。該アルミニウム合金押出材表面には、SiO₂系硬質皮膜が、約 50 mg/dm²形成された。

実施例 2

Mg 2.5wt%、Fe 0.18wt%、Cu 0.07wt%、
Si 0.1wt%、Mn、Ti、Cr 及びZnが各々 0.02 wt%以下、残部Al及び不可避不純物からなるAl-Mg系アルミニウム合金よりなるチエールリム材を所定のリムに成形加工した後、約 50°C に調整した弱アルカリ系無機リン酸ソーダ水溶液(濃度:2wt%、共栄油脂社製品:ライトクリーンM4)中で脱脂処理した。ついで該アルミニウム材を水洗してから、濃度 5 wt%の1号水ガラス溶液(PH 12.3)に約 80°C の温度下で浸漬した。該アルミニウム材表面にSi換算で約 0.2 mg/dm²のケイ素系酸化皮膜を得た。

その後、実施例1と同様にイソプロピルアルコ

ールミニウム材の材質も低純度のものが使えるので生産コストを下げることができる。
⑤ホイールリム等のように振り返し应力のかかるような場合でも、複合皮膜が剥離することがない。
⑥有機シリカ系化合物溶液中に、例えば、チタンホワイト、チタンブラック等所望の顔料又は着色剤を添加することにより、アルミニウム材の用途に応じた外観を呈することが可能となる、等の優れた効果を發揮することができる。

次に、本発明の実施例について詳述する。

【実施例】

実施例 1

Mg 0.8wt%、Fe 0.2wt%、Cu 0.03wt%、
Si 0.5wt%、Mn、Ti、Cr 及びZnが各々 0.02 wt%以下残部Al及び不可避不純物からなるAl-Mg-Si系アルミニウム合金を所定の押出材にし、バフ研磨した後で、約 98°C に調整した次亜塩素酸ナトリウム水溶液(濃度:200ppm、PH:10.5)中に浸漬して約 0 mg/dm²の水和酸化皮膜をアルミニウム合金材表面に形成した。

ールで希釈した有機シリカ系化合物塗料(サンルーク社製品、HS-K、固形分濃度:15wt%)中に浸漬して、アルミニウム合金リム表面にSiO₂系硬質皮膜を約 50 mg/dm²形成した。

実施例 3

Fe 0.3wt%、Si 0.1wt%、Mn、Ti、Cr、及びZnが各々 0.02 wt%以下、残部Al及び不可避不純物からなるアルミニウム材を所定の板厚に光沢ロールにより圧延した。該アルミニウム材を有機溶剤で脱脂してから $35\sim40^{\circ}\text{C}$ 、PH 2.7に調整したポンデライト#3751(日本パーカライジング社製品)中に15秒間浸漬した。

該アルミニウム材表面には、Ti系酸化皮膜をTi換算で 0.08 mg/dm²形成し、さらに、実施例1と同様に処理してSiO₂系硬質皮膜を塗布量で約 50 mg/dm²形成した。

実施例 4

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、アルミニウム材表面の酸化皮膜を、アロジン#401(日本ペイント社製品、濃度:2.5

(wt%)及びアロジン#45(日本ペイント社製品、換算:0.35wt%)含むリン酸クロメート処理液でスプレー処理して得たCr系酸化皮膜(皮膜量Cr換算で約0.5mg/dm²)を形成する以外は、すべて同様を行い、該アルミニウム材表面にさらに50mg/dm²のSiO_x系硬質皮膜を形成した。

実施例 5

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、アルミニウム材表面の酸化皮膜を1%フッ化ジルコニウム浴に温度60~65°Cで浸漬して得たZr系酸化皮膜(皮膜量:2r換算で約0.1mg/dm²)を形成する以外は、すべて同様を行い、該アルミニウム材表面に50mg/dm²のSiO_x系硬質皮膜を形成した。

実施例 6

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、該アルミニウム材表面の酸化皮膜を1%モリブデン酸ナトリウム浴に60~65°Cで浸漬して得たMo系酸化皮膜(皮膜量:Mo換算で0.1mg/dm²)を形成する以外は、すべて同様を行い、該アルミニウム材表面に50mg/dm²のSiO_x系硬質皮膜を形成した。

Mg 4.5wt%、Fe 0.1wt%、Cu 0.07wt%、Si 0.1wt%、Mn、Ti、Cr及びVZnが各々0.02wt%以下、残部Al及び不可避不純物からなるAl-Mg系アルミニウム材を所定の形状のアルミニウムディスク材に加工後、レーザング溶融(サンレアース社製品、ケイ酸塩を主成分とする溶融)中に80°Cで浸漬した。水洗、乾燥後、該アルミニウム材表面に、Si換算で約1.5mg/dm²のSi系酸化皮膜を形成した。

ついで、実施例1と同様な有機シリカ系化合物塗料を塗布し、大気中で200°C、20分間焼付けた。この塗布-焼付工程を5サイクル繰り返して、該アルミニウム材表面に、約290mg/dm²のSiO_x系硬質皮膜を形成して、磁気ディスク用Al基盤とした。

実施例 10

実施例1において、同一組成のアルミニウム板材(板厚0.2mm)に水和酸化皮膜形成後、圆形分離度約5%の有機シリカ系化合物塗料(サンルーカ社製品、HS-K、原液(圆形分15wt%))をイソプロピ

ル形成する以外は、全て同様を行い、該アルミニウム材表面にさらに50mg/dm²のSiO_x系硬質皮膜を形成した。

実施例 7

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、該アルミニウム材表面の酸化皮膜を1%バナジン酸アンモニウム浴に温度60~65°Cで浸漬して得たV系酸化皮膜(皮膜量:V換算で約0.05mg/dm²)を形成する以外は、全て同様を行い、該アルミニウム材表面にさらに、50mg/dm²のSiO_x系硬質皮膜を形成した。

実施例 8

実施例3において、Ti系酸化皮膜を形成する代わりに、該アルミニウム材表面の酸化皮膜を1%タンゲステン酸ナトリウム浴に温度60~65°Cで浸漬して得たW系酸化皮膜(皮膜量:W換算で約0.05mg/dm²)を形成する以外は、全て同様を行い、該アルミニウム材表面に、さらに50mg/dm²のSiO_x系硬質皮膜を形成した。

実施例 9

ルアルコールで希釈)を用いた以外は、すべて同様に行って、該アルミニウム材表面にSiO_x系硬質皮膜15mg/dm²を形成して平版印刷用アルミニウム版とした。

実施例 11

実施例2において、Si系酸化皮膜を形成する代わりに、アルミニウム材表面の酸化皮膜を換算2%アロジン#1000(日本ペイント社製品)溶液中に浸漬して得たCr系酸化皮膜(皮膜量:Cr換算で約0.4mg/dm²)を形成した。

その後イソプロピルアルコールで希釈した有機シリカ系化合物塗料(東芝シリコーン社製品、シリコーンハードコートXR-31、圆形分離度:30wt%)を該アルミニウム材表面にスプレー塗布し、大気中で150°C、20分間焼付けた。該アルミニウム材表面にSiO_x系硬質皮膜を約80mg/dm²形成し、自動車用ホイールリム材とした。

比較例 1

有機シリカ系化合物塗料の塗布、焼付工程を7回行うことの他は、すべて実施例1と同様を行い、

特開平1-306575(6)

アルミニウム材表面にSiO_x系硬質皮膜を皮膜量で約330mg/dm²形成した。

比較例 2

有機シリカ系化合物塗料の固形分濃度を約2wt%に希釈したものを使布する以外は、すべて実施例1と同様にして、アルミニウム材表面にSiO_x系硬質皮膜を約10mg/dm²形成した。

比較例 3

実施例1において、水和酸化皮膜処理を省略する以外は、すべて同様にした。

比較例 4

実施例1において、有機シリカ系化合物塗料を使布してSiO_x系硬質皮膜を形成させる代わりに、該アルミニウム材表面に陽極酸化皮膜を約6μm形成した。

比較例 5

比較例4における陽極酸化皮膜を約15μmにする以外は、比較例4と同様に行った。

比較例 6

実施例1において、有機シリカ系化合物塗料を

使布してSiO_x系硬質皮膜を形成させる代わりに、シンケート処理を行い、亞船置換皮膜を生成した後、順次半光沢Niメッキ、光沢Niメッキして各々10μmのメッキ膜を形成し、その後光沢メッキ膜上にCrメッキ(0.2μm)相当を生成させた。

比較例 7

実施例1において、有機シリカ系化合物塗料を使布して、SiO_x系硬質皮膜を形成させる代わりに、220℃、30秒の焼付手段によって、30mg/dm²のアクリルーメラミン樹脂(日本ペイント社製 UX80-119)を塗って皮膜を形成した。

比較例 8

実施例1において、有機シリカ系化合物塗料を使布してSiO_x系硬質皮膜を形成させる代わりに、ケイ酸ソーダ溶液を使布し、その後これを30℃で乾燥し、ついで250℃で焼付け、酸処理、水洗により皮膜中の金属イオンを除去して微細孔を形成した。

さらに、該アルミニウム材表面に再びケイ酸ソーダ溶液を使布して微細孔を充たし、その後、80

℃で乾燥し、250℃で焼付けし、酸処理、水洗を行い、該アルミニウム材表面にケイ酸ソーダ化合物を約30mg/dm²形成した。

表

	皮膜量 (mg/dm ²)	SiO ₂ 系の粒径 (μm)	アルミニウム材 の光輝性(%)	外観	CASS試験 (168hr)	耐候性	耐熱性	塗膜密着性	備考
実施例1	50(SiO ₂ 系皮膜)	0.005~0.03	65	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	水和酸化皮膜 0mg/dm ²
実施例2	50(")	0.005~0.03	72	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	ケイ素酸化皮膜 0.2mg/dm ² (Si換算)
実施例3	50(")	0.005~0.03	70	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	Ti系酸化皮膜 0.08mg/dm ² (Ti換算)
実施例4	50(")	0.005~0.03	70	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	Cr系酸化皮膜 0.5mg/dm ² (Cr換算)
実施例5	50(")	0.005~0.03	70	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	Zr系酸化皮膜 0.1mg/dm ² (Zr換算)
実施例6	50(")	0.005~0.03	70	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	Mo系酸化皮膜 0.1mg/dm ² (Mo換算)
実施例7	50(")	0.005~0.03	70	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	V系酸化皮膜 0.05mg/dm ² (V換算)
実施例8	50(")	0.005~0.03	70	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	W系酸化皮膜 0.05mg/dm ² (W換算)
比較例1	330(")	0.005~0.2	55	ひび割れ少々	9.5	腐食変色無し	ひび割れ	塗膜剥離	水和酸化皮膜 0mg/dm ²
比較例2	10(")	0.005~0.03	55	干渉色有り	8	腐食変色少々	変化無し	塗膜剥離無し	水和酸化皮膜 0mg/dm ²
比較例3	50(")	0.005~0.03	72	良	7	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離少々	無機質系酸化皮膜無し
比較例4	6μm(陽極酸化)	-	45	光沢劣化	6	腐食有	ひび割れ少々	皮膜剥離無し	-
比較例5	15μm(")	-	25	光沢劣化	8	腐食少々	ひび割れ有	皮膜剥離無し	-
比較例6	20μm(メッキ)	-	87	良	8	腐食有	変化無し	皮膜剥離	-
比較例7	30(有機塗膜)	-	65	良	8	変色有	変色有	塗膜剥離	-
比較例8	30(ケイ酸塗皮膜)	-	60	白色化傾向	8	腐食少々	変化無し	皮膜剥離少々	-
実施例9	290(SiO ₂ 系皮膜)	0.005~0.05	65	良	10	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	ケイ素系の酸化皮膜 1.5mg/dm ² (Si換算)
実施例10	15(")	0.005~0.03	65	良	9.0	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	水和酸化皮膜 0mg/dm ²
実施例11	80(")	0.005~0.03	70	良	9.5	腐食変色無し	変化無し	塗膜剥離無し	Cr系酸化皮膜 0.4mg/dm ² (Cr換算)

【特性】

上記各例で得た各製品について、皮膜量、耐食性、耐候性、耐熱性、光輝性、皮膜密着性を調べた結果を表に示す。

尚、耐食性は、JIS R8681に準拠し、CASS試験(168hr)後の外観変化をレイティングナンバーにて調べたものであり、耐候性は、大気暴露試験(6ヶ月、於福野市)後の外観変化、耐熱性は、溶接時の加熱を考慮して、400°Cで20分間加熱後の表面の変色状況及び皮膜割れ等をチェックしたものである。

光輝性は、JIS D5705に準拠して表面反射率を測定し、塗膜密着性はJIS K5400に準拠して、耐衝撃試験を実施し、塗膜の割れ、剥がれを調べたものである。

表に示すように、耐食性複合皮膜が設けられていても、該皮膜が厚すぎる場合には、比較例1に示すごとく、外観及び耐熱性が悪く、さらには密着性も悪い。また逆に、該皮膜が薄すぎても、比較例2に示すごとく、外観が悪く、かつ、耐食性、

耐候性も悪くなる。

これに対して、本発明のごとく構成させた場合には、上記のごとく欠点が見られない。すなわち、表及び実施例との対比から理解できるように、SiO₂系複合皮膜に対して下地処理が行なわれていると、該複合皮膜の密着性の改善のみならず、耐食性が一段と改善されているのが比較例3及び実施例10との比較から明瞭である。

また、本発明の複合皮膜を有するアルミニウム材は、比較例4,5に示される陽極酸化皮膜を有するアルミニウム材に比べて、外観、耐食性、耐候性及び耐熱性等の点においてもその特性が優れているものであり、さらには、比較例6に示されるメッキ膜や、比較例7に示される有機塗膜よりも希釈に優れたものであるから、建築、機械、運輸、電子、電気その他の工業資材としてその利用効果は絶大なものがある。

特許出願人

三井アルミニウム株式会社